



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 107 624**  
**A1**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 83810482.6

Anmeldetag: 19.10.83

Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 D 239/42, C 07 D 239/47,**  
**C 07 D 251/46, C 07 C 143/78,**  
**C 07 C 149/443**  
**// A01N47/36**

Priorität: 25.10.82 CH 6202/82

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.05.84  
Patentblatt 84/18

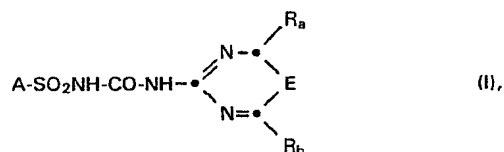
Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel (CH)

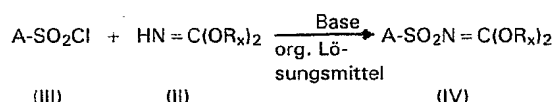
Erfinder: Kristinsson, Haukur, Dr., Kreuzackerweg 19,  
CH-4103 Bottmingen (CH)  
Erfinder: Töpfl, Werner, Dr., Domeckstrasse 68,  
CH-4143 Dornach (CH)

### Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen und den Pflanzenwuchs regulierenden Sulfonylharnstoffen.

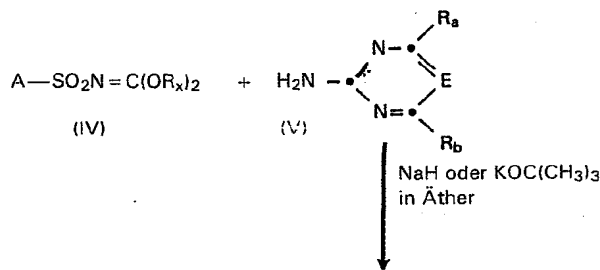
Ein neues Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen und den Pflanzenwuchs regulierenden Sulfonylharnstoffen der Formel I



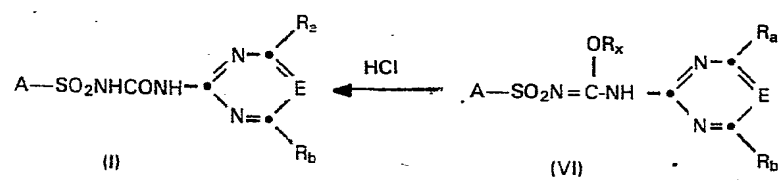
worin A einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Furan-, Thiophen oder Pyridinrest, E ein Stickstoffatom oder die Methingruppe, R<sub>a</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkylthio oder C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> Alkoxyalkoxy und R<sub>b</sub> dasselbe wie R<sub>a</sub> oder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe bedeuten, sowie deren Salze, dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst einen Imidokohlensäureester der Formel II mit einem Sulfonylchlorid zum Sulfonylimidokohlensäurediester der Formel IV kondensiert



worin R einen Alkylrest bedeutet und diesen in Gegenwart eines ätherartigen Lösungsmittels in Gegenwart von Natriumhydrid oder Kalium-tert.-Butylat mit einem 2-Aminopyrimidin oder 2-Amino-1,3,5-triazin der Formel V umsetzt und den entstandenen Sulfonylisoharnstoff der Formel VI schliesslich in einem organischen Lösungsmittel mit Salzsäure zum Sulfonylharnstoff der Formel I umsetzt und diesen als solchen oder als Salz isoliert:



EP 0 107 624 A1



Die als Zwischenprodukte benötigte Sulfonylimidokohlensäurediester der Formel IV und gewisse Sulfonylisoharnstoffe der Formel VI sind neue Verbindungen. Das Verfahren hat den Vorteil, dass keine Sulfonamide als Zwischenprodukte benötigt werden.

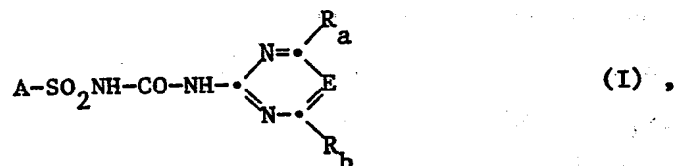
CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

5-14164/=

Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen und  
den Pflanzenwuchs regulierenden Sulfonylharnstoffen

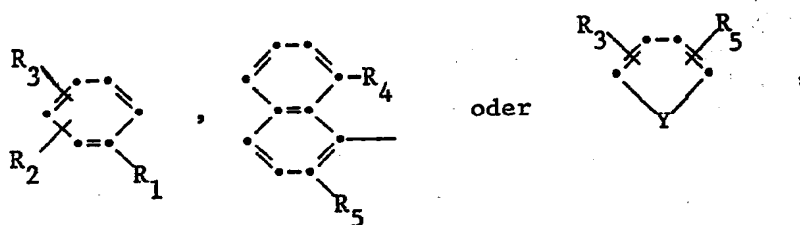
Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen und den Pflanzenwuchs regulierenden Sulfonylharnstoffen sowie neue als Zwischenprodukte hergestellte Sulfonylimido-Kohlensäureester und N-Sulfonyl-N'-triazinyl- oder pyrimidinylisoharnstoffe.

Die Sulfonylharnstoffe entsprechen der allgemeinen Formel I



worin

A einen Rest der Formeln



Y Sauerstoff, Schwefel oder  $\text{-C} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ | \end{array} \text{N-}$ ,

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, Nitro, Trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkoxy, -COR<sub>7</sub>, -S(O)<sub>m</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkyl, -SO<sub>2</sub>R<sub>10</sub> oder XR<sub>11</sub>, -OSO<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkyl,

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkoxy, Trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Halogenalkoxy oder -COR<sub>7</sub>,

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methoxy oder Trifluormethyl,

- $R_4$  Wasserstoff, Halogen, Nitro,  $C_1-C_5$  Alkyl, Methoxy,  $-COR_7$  oder  $-SO_2NR_8R_9$ ,
- $R_5$  Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro,  $C_1-C_5$  Alkyl,  $C_1-C_5$  Alkoxy, Trifluormethyl,  $-S(O)_m C_1-C_5$  Alkyl,  $-COR_7$ ,  $-SO_2NR_8R_9$ ,
- $R_6$  Wasserstoff, Fluor, Methyl, Methoxy,
- $R_7$  Wasserstoff  $C_1-C_5$  Alkyl,  $C_1-C_5$  Halogenalkyl,  $C_1-C_5$  Alkoxy,  $C_1-C_5$  Halogenalkoxy,  $C_2-C_{10}$  Alkoxyalkoxy,  $C_3-C_5$  Alkenyloxy,  $C_3-C_5$  Alkinyloxy, Phenoxy, Benzylloxy,  $C_1-C_5$  Alkylthio oder  $-NR_8R_9$ ,
- $R_8$  Wasserstoff,  $C_1-C_5$  Alkyl, Cyanoalkyl mit höchstens 5 Kohlenstoffatomen, Methoxy, Aethoxy oder  $C_3-C_5$  Alkenyl,
- $R_9$  Wasserstoff,  $C_1-C_5$  Alkyl oder  $C_3-C_5$  Alkenyl, oder
- $R_8$  und  $R_9$  zusammen mit dem sie bindenden Stickstoffatom einen 5- bis 6-gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglied enthaltenden, Heterocyclus,
- $R_{10}$   $C_1-C_5$  Halogenalkoxy oder  $-NR_8R_9$ ,
- $R_{11}$   $C_1-C_5$  Alkyl welches substituiert ist durch Halogen,  $C_1-C_5$  Alkoxy,  $-S(O)_m C_1-C_5$  Alkyl,  $-S(O)_m C_1-C_5$  Halogenalkyl oder  $C_2-C_5$  Alkenyl welches gegebenenfalls durch einen der aufgezählten Reste substituiert ist,
- X Sauerstoff oder  $-S(O)_m -$ ,
- m eine Zahl von Null, Eins oder Zwei,
- E die Methingruppe oder Stickstoff,
- $R_a$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1-C_5$  Alkyl,  $C_1-C_5$  Halogenalkyl,  $C_1-C_5$  Alkoxy,  $C_1-C_5$  Halogenalkoxy,  $C_1-C_5$  Alkylthio,  $C_2-C_{10}$  Alkoxyalkyl oder  $C_2-C_{10}$  Alkoxyalkoxy,
- $R_b$  dasselbe wie  $R_a$  oder eine Aminogruppe  $-N \begin{matrix} R_c \\ R_d \end{matrix}$ , worin
- $R_c$  Wasserstoff, Methyl oder Aethyl und
- $R_d$  Wasserstoff, Methyl, Aethyl oder Methoxy, bedeutet sowie die Salze dieser Verbindungen.

Unter Halogen ist im Rahmen der obigen Definition im allgemeinen Fluor, Chlor, Brom oder Jod zu verstehen. Bevorzugt sind Fluor und Chlor.

Beispiele für Alkyl sind Methyl, Aethyl, n-Propyl, i-Propyl oder die isomeren Butyle. Alkyl ist dabei selbst als Substituent oder als Teil eines anderen Substituenten wie beispielsweise Alkoxy oder Alkylthio zu verstehen. Bevorzugte Alkylreste sind jeweils unverzweigte Alkylketten, insbesondere aber Methyl und Aethyl.

In der Regel sind unter Alkenyl, Allyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Isobutenyl, Isopropenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl und 4-Pentenyl, insbesondere aber Allyl und 4-Pentenyl zu verstehen.

Unter Alkynyl versteht man im allgemeinen Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, Methylpropargyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl und 4-Pentinyl.

Die Heterocyclen, die unter die Definition des Restes A fallen, sind Thiophen, Furan, und Pyridin.

Die nach dem neuen erfindungsgemässen Verfahren herzustellenden Sulfonylharnstoffe sind z.B. in den US-Patenten 4 301 286 und 4 302 241, den publizierten europäischen Patentanmeldungen 23422, 44807 und 44808 oder der deutschen Offenlegungsschrift 2 715 786 mit ihren Eigenschaften beschrieben.

Bisher wurden diese Sulfonylharnstoffe entweder durch Umsetzung eines entsprechenden Sulfonylisocyanates mit einem entsprechenden Amin oder durch Umsetzung eines Sulfonylamides mit einem, vom jeweils zu verwendenden Amin abgeleiteten Carbaminsäureester, insbesondere einem Phenylcarbamat, hergestellt.

Die bekannten Verfahren sind insofern nachteilig, als entweder mit Isocyanat- oder Isothiocyanat-Derivaten gearbeitet werden muss, deren Handhabung wegen der grossen Reaktivität dieser Verbindungsklasse schwierig ist, oder bei der Synthese aus Phenylcarbamatene ökologisch belastende Nebenprodukte wie z.B. Phenole anfallen.

Dazu kommt, dass eine Reihe von ortho-substituierten Arylsulfonyl-  
amiden schwer oder nicht herstellbar sind. Bei diesem Verfahren sind  
Sulfonamide nicht Zwischenprodukte.

Es ist somit Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereit-  
zustellen, das die Verwendung schlecht handhabbarer oder schwer her-  
stellbarer Verbindungen und den Anfall von umweltbelastenden Neben-  
produkten vermeidet.

Erfindungsgemäss wird somit vorgeschlagen, die herbiziden und den  
Pflanzenwuchsregulierenden Sulfonylharnstoffe entsprechend der  
Formel I gemäss einem neuen Verfahren herzustellen.

Das erfindungsgemässe Verfahren verläuft in mehreren Stufen. In der  
ersten Stufe wird ein Sulfochlorid der Formel II



worin A die oben gegebene Bedeutung hat, in einem inerten Phasensystem  
oder Lösungsmittel, in Gegenwart der mindestens äquimolaren Menge  
einer Base als säurebindendes Mittel, bei einer Temperatur, die  
zwischen 0 und 100°C liegt, mit einem Imidokohlensäureester der  
Formel III



worin  $R_x$   $C_1-C_5$  Alkyl bedeutet, kondensiert, wobei ein Sulfonylimido-  
Kohlensäurediester der Formel IV entsteht



worin A und  $R_x$  die oben gegebene Bedeutung haben.

Die Imidokohlensäureester der Formel III sind bekannt, siehe z.B. Liebigs Ann. Chem. 287, 310 (1895) und Chem. Ber. 19, 862 (1886).

Einige N-Benzolsulfonylimid-Kohlensäureester entsprechend der Formel IV (diejenigen, worin A den Phenyl-, para Toly- oder para Chlor-phenylrest bedeutet) sind bekannt und wurden aus dem entsprechenden Benzolsulfonylamid hergestellt. (siehe Arch. Pharmaz. 300 (1967) 553, J. Org. Chem. 28 (1963) 2902 und Chem. Ber. 99 (1966) 2200.

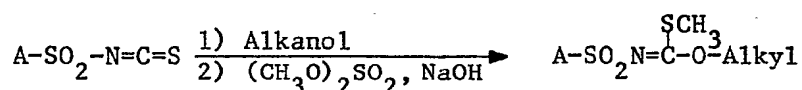
Der erfindungsgemässe Syntheseweg ist neu und ermöglicht die Herstellung der Sulfonylimido-Kohlensäureester der Formel IV direkt aus dem Sulfonylchlorid unter Umgehung des Sulfonamides. Die erfindungsgemässen Sulfonylimido-Kohlensäureester der Formel IV sind neue Verbindungen.

Als Lösungsmittel kommen für diese Verfahrensstufe Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol; Aether wie Diäthyläther, Aethylen-glykoldimethyläther, Diäthylenglykoldimethyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan; Ketone wie Aceton, Aethylmethylketon und Cyclohexanon; Nitrile wie Acetonitril und Propionitril; und Dimethylsulfoxid. Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart von mindestens äquimolaren Mengen einer Base oder in einem mindestens molaren Ueberschuss des zu verwendenden Iminoderivates. Geeignete Basen sind Carbonate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Hydrogencarbonate wie Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat, Oxide wie Calcium- und Magnesiumoxid und tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triäthylamin, Chinuclidin, Chinolin, Pyridin und Tripropylamin. Mit Vorteil wird die Base im Ueberschuss eingesetzt. So werden pro Mol Sulfonylchlorid vorzugsweise 1 bis 5 Mol Base, insbesondere 1,1 bis 1,5 Mol, eingesetzt. Grössere Basenüberschüsse werden besonders dann verwendet, wenn die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt wird und die Base, vorzugsweise ein flüssiges tertiäres Amin, gleichzeitig als Reaktionsmedium dient. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 80°C.

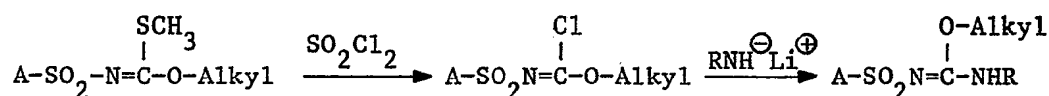
$$\begin{array}{c} \text{R}_a \\ \diagup \\ \text{N} \cdots \text{E} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \cdots \text{N} \cdots \text{E} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdots \text{E} \\ \diagdown \\ \text{R}_b \end{array} \quad (\text{V}),$$
$$A-SO_2N=C(NH-\text{pyridine ring}) \quad (VI),$$

Als Halogenwasserstoffe kommen insbesondere Chlor- und Bromwasserstoff in Frage. Isoharnstoffe der Formel VI sind bekannt aus der EP-A-24 215. Sie werden hergestellt durch Alkylierung der entsprechenden Sulfonylharnstoffe oder sie können auch gemäss dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden:





Ein durch Umsetzen von Sulfonamid mit Schwefelkohlenstoff erhaltenes Sulfonylisothiocyanat wird zuerst mit einem Alkanol dann mit Dimethylsulfat und Natronlauge zum Thiomethylsulfonylimido-kohlensäureester umgesetzt, welcher dann mit Sulfonylchlorid zum Sulfonylimido-kohlensäureester-monochlorid und weiter mit dem Lithiumsalz eines Amines zum Isoharnstoff umgesetzt wird.



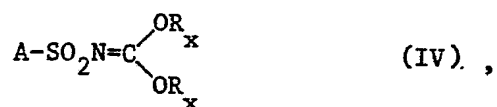
Diese Synthese ist wegen ihrer Abhängigkeit von Sulfonamiden als Ausgangsmaterial und wegen ihrer Aufwendigkeit für die Herstellung von Isoharnstoffen nicht leicht durchführbar. Zudem ist das dabei entstehende Methylthiochlorid aus ökologischen Gründen unerwünscht.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird so vorgegangen, dass man ein Sulfonylchlorid der Formel II mit dem Imidkohlensäurediäthylester in Gegenwart eines tertiären Amines in einem organischen Lösungsmittel reagieren lässt, den erhaltenen Sulfonylimidokohlensäureester der Formel IV durch Eindampfen der Mutterlauge isoliert und, falls nötig durch Chromatographie über eine Silikagelsäule reinigt und dann in einem ätherartigen Lösungsmittel in Gegenwart von Natriumhydrid oder Kalium-tert.-Butylat mit einem 2-Aminotriazinyl oder 2-Aminopyrimidin der Formel V reagieren lässt, den Sulfonylisoharnstoff der Formel VI durch Eindampfen und Waschen mit verdünnter Säure isoliert und als Rohprodukt weiter durch Erwärmen in einem organischen Lösungsmittel mit Salzsäure bei 50°C zum Sulfonylharnstoff der Formel I umsetzt und diesen als solchen oder als Salz isoliert. Die Salzsäure kann je nachdem, ob das Lösungsmittel mit Wasser mischbar ist oder nicht, als wässrige Lösung oder gasförmig eingesetzt werden.

Die Ausgangsverbindungen der Formel II sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

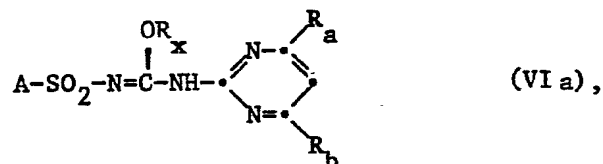
Die Sulfonylimidocarbonsäureester der Formel IV sowie gewisse Isoharnstoffe der Formel VI sind neu und wurden speziell zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens entwickelt. Sie bilden deshalb einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die neuen Sulfonylimido-kohlensäure-diester entsprechen der Formel IV

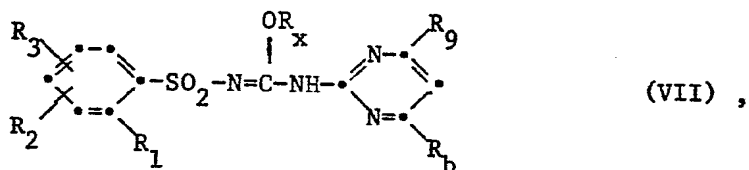


worin A die unter Formel I gegebene Bedeutung hat,  $R_x$  aber nicht Wasserstoff sein darf, und  $R_x$   $C_1-C_5$  Alkyl bedeutet.

Neu sind diejenigen Sulfonylisoharnstoffe der Formel VIa



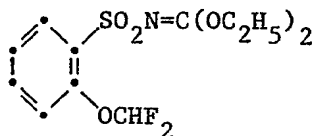
worin  $R_a$  den Difluormethoxyrest bedeutet während A,  $R_b$  und  $R_x$  die oben gegebene Bedeutung haben, sowie die Phenylsulfonylisoharnstoffe der Formel VII



worin  $R_1$  einen Rest  $-XR_{11}$  bedeutet während  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_x$  und E die oben gegebene Bedeutung haben.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1: Herstellung von N-(2-Difluormethoxybenzolsulfonyl)-  
imido-kohlensäure-diäthylester



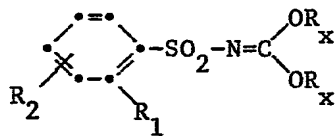
Smp. 80-81°C

Zu einer Lösung von 24,3 g (0,1 Mol) 2-Difluormethoxy-benzolsulfonylchlorid und 11,7 g (0,1 Mol) Imidokohlensäure-diäthylester in 70 ml Aceton werden unter Rühren bei Raumtemperatur 11,1 g (0,11 Mol) Triäthylamin getropft. Die Reaktion verläuft leicht exotherm. Man rührt einige Stunden bei Raumtemperatur und filtriert dann das Triäthylamin-Hydrochlorid ab. Die Mutterlauge wird eingedampft, das zurückbleibende Öl mittels Chloroform/Aether/Petroläther 3:3:2 an einer Silicagelsäule chromatographiert. Nach Verdampfen des Eluates verbleiben 23 g des obigen Esters, welcher kristallisiert (72% d.Th), Schmelzpunkt 80-81°C.

Analyse: Ber.	C 44,58%	H 4,68%	N 4,33%	S 9,92%	F 11,75%
Gef.	C 44,5%	H 4,6%	N 4,3%	S 10%	F 11,9%.

Analog zu diesem Beispiel werden folgende Benzolsulfonyl-imido-kohlensäureester erhalten:

Tabelle 1



$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$\text{R}_x$	physikalische Daten
$-\text{COOCH}_3$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	Smp: 92-94°C
$-\text{COOCH}_3$	H	$\text{CH}_3$	
$-\text{COOCH}_3$	H	$\text{C}_4\text{H}_9$	
$-\text{Cl}$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	Smp: 73-75°C
$-\text{Cl}$	H	$\text{CH}_3$	
$-\text{Cl}$	H	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	
$-\text{CONH}_2$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	
$-\text{CONHCH}_3$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	
$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	
$-\text{COH}$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	

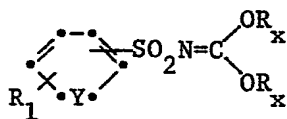
Tabelle 1 (Fortsetzung)

$R_1$	$R_2$	$R_x$	physikalische Daten
-COCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Smp: 78-80°C
-F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-Br	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-C≡N	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
-NO <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-CF <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-SCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-SOCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-SO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-SO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-OCHF <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Smp: 80-81°C
-OCHF <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-OCF <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-OC <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$R_1$	$R_2$	$R_x$	physikalische Daten
-OCCl=CHCl	H	$C_2H_5$	Smp: 72-74°C
-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	$C_2H_5$	
-OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	$C_2H_5$	
-SCHF <sub>2</sub>	H	$C_2H_5$	
-OCHF <sub>2</sub>	5-OCHF <sub>2</sub>	$C_2H_5$	
-Cl	6-Cl	$C_2H_5$	
-OCH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	
-OCHF <sub>2</sub>	6-Cl	$C_2H_5$	

Tabelle 2

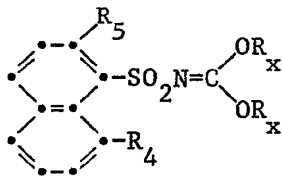


$R_1$	$R_x$	Y	Stellung der Sulfonylgruppe	phys. Daten
2-COOCH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	S	3	
3-COOCH <sub>2</sub>	$C_2H_5$	S	2	
4-COOCH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	S	3	
2-NO <sub>2</sub>	$C_2H_5$	S	3	
3-NO <sub>2</sub>	$C_2H_5$	S	2	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$R_1$	$R_x$	Y	Stellung der Sulfonylgruppe	phys. Daten
2-Cl	$C_2H_5$	S	3	
3-Cl	$C_2H_5$	S	2	
2-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$C_2H_5$	S	3	
3-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$C_2H_5$	S	2	
2-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	S	3	
3-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	S	2	
H	$C_2H_5$	O	2	
H	$C_2H_5$	C=N	2	
2-Cl	$C_2H_5$	C=N	3	
2-OCH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	C=N	3	
2-F	$C_2H_5$	C=N	3	
2-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	C=N	3	

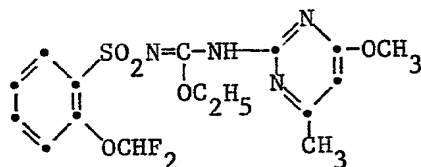
Tabelle 3.



$R_4$	$R_5$	$R_x$	phys. Daten
H	H	$C_2H_5$	
Cl	H	$C_2H_5$	
Cl	Cl	$C_2H_5$	
CH <sub>3</sub>	H	$C_2H_5$	
CH <sub>3</sub>	Cl	$C_2H_5$	
OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	

Beispiel 2: Herstellung von N-(2-Difluormethoxy-benzolsulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-O-äthyl-isoharnstoff

---



Zu einer Lösung von 11,2 g (0,1 Mol) Kalium-tert.-Butylat in 125 ml Tetrahydrofuran gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 13,9 g (0,1 Mol) 2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin. Man rührt während 2 Stunden bei Raumtemperatur und gibt dann 32,3 g (0,1 Mol) N-(2-Difluormethoxy-benzolsulfonyl)-imido-kohlensäurediäthylester (erhalten gemäss Beispiel 1) zu und rührt das Reaktionsgemisch während weiteren 20 Stunden. Dann wird eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure sauer gestellt. Die saure Lösung wird mit Aethylacetat extrahiert, die organischen Phasen gesammelt, getrocknet und eingedampft. Es bleibt ein fester Rückstand, der mit Aether aufgeschlämmt und dann abfiltriert wird. Man erhält so 34,5 g (83% der Theorie) des obigen Sulfonylisoharnstoffes, welcher bei 131-133°C schmilzt.

Analyse: Ber.	C 46,15%	H 4,36%	N 13,46%	S 7,70%	F 9,13%
Gef.	C 46,4%	H 4,4%	N 13,4%	S 7,7%	F 9,2%.

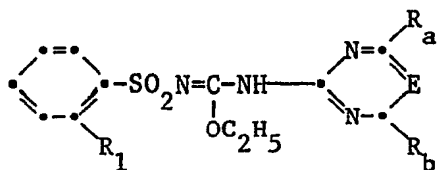
Analog zu diesem Beispiel werden folgende Isoharnstoffe erhalten:



0107624

- 15 -

Tabelle 4



$R_1$	$R_a$	$R_b$	E	physikalische Daten
-COOCH <sub>3</sub>	-OCHF <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	CH	
-COOCH <sub>3</sub>	-OCHF <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH	
-COOCH <sub>3</sub>	-OCHF <sub>2</sub>	-Cl	CH	
-COOCH <sub>2</sub>	-OCHF <sub>2</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH	
-COOCH <sub>3</sub>	-OCHF <sub>2</sub>	-CHF <sub>2</sub>	CH	
-COOCH <sub>3</sub>	-OCHF <sub>2</sub>	-CF <sub>3</sub>	CH	
-OCHF <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	N	
-OCHF <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	N	Smp: 83-87°C
-OCHF <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	CH	Smp: 112-114°C
-OCHF <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH	Smp: 131-133°C
-OCHF <sub>2</sub>	-OCHF <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	CH	
-OCHF <sub>2</sub>	-OCHF <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH	
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	N	
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	N	
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	CH	
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH	
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OCHF <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	CH	
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OCHF <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH	
-SCHF <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	N	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

$R_1$	$R_a$	$R_b$	E	physikalische Daten
$-\text{SCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{SCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{SCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{SCHF}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{SCHF}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	

0107624

- 17 -

Tabelle 4 (Fortsetzung)

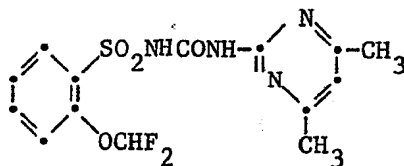
$R_1$	$R_a$	$R_b$	E	physikalische Daten
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{Cl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{Cl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{Cl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	Smp. 85-88°
$-\text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	Smp. 96-98°
$-\text{CONH}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{CONH}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{CONH}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{CONHCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

$R_1$	$R_a$	$R_b$	E	physikalische Daten
$-\text{CONHCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{CONHCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{NO}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{NO}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{NO}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{CF}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{CF}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{CF}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{SCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{SCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{SCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{SC}_3\text{H}_7^{-n}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{SC}_3\text{H}_7^{-n}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{SC}_3\text{H}_7^{-n}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	

Beispiel 3: Herstellung von N-(2-Difluormethyl-benzolsulfonyl)-N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff

---



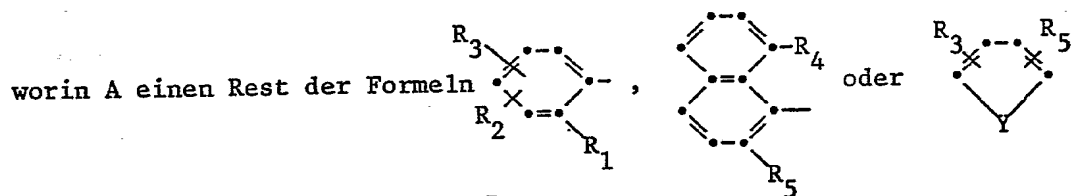
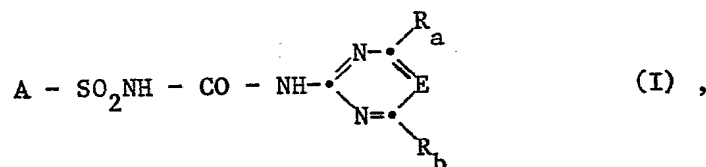
Zu einer Lösung von 10 g Chlorwasserstoff in 100 ml Dioxan gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 8,0 g (0,02 Mol) N-(2-Difluormethoxybenzolsulfonyl)-N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-O-äthyl-isoharnstoff (erhalten gemäss Beispiel 2). Das Reaktionsgemisch wird dann bei 50°C während 12 Stunden gerührt. Dann dampft man ein, schlämmt die zurückbleibende feste Masse mit Wasser auf und filtriert. Man erhält so 7,2 g (97% d.Th.) des obigen Harnstoffes vom Schmelzpunkt 190-195°C.

Analyse: Ber.	C 45,16%	H 3,79%	N 15,05%	S 8,61%	F 10,21%
Gef.	C 44,8%	H 3,9%	N 15%	S 8,6%	F 10,2%.

Gemäss diesem Beispiel können die Isoharnstoffe der Tabelle 4 umgesetzt werden.

# Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen und den Pflanzenwuchsregulierenden Sulfonylharnstoffen der Formel I



Y Sauerstoff, Schwefel oder  $-C \equiv N-$ ,

$R_1$  Wasserstoff, Halogen, Nitro, Trifluormethyl,  $C_1-C_5$  Alkyl,  $C_1-C_5$  Alkoxy,  $-COR_7$ ,  $-S(O)_m C_1-C_5$  Alkyl,  $-SO_2 R_{10}$  oder  $XR_{11}$ ,  $-OSO_2 C_1-C_5$  Alkyl,

$R_2$  Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro,  $C_1-C_5$  Alkyl,  $C_1-C_5$  Alkoxy, Trifluormethyl,  $C_1-C_5$  Halogenalkoxy oder  $-COR_7$ ,

$R_3$  Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methoxy oder Trifluormethyl,

$R_4$  Wasserstoff, Halogen, Nitro,  $C_1-C_5$  Alkyl, Methoxy,  $-COR_7$  oder  $-SO_2 NR_8 R_9$ ,

$R_5$  Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro,  $C_1-C_5$  Alkyl,  $C_1-C_5$  Alkoxy, Trifluormethyl,  $-S(O)_m C_1-C_5$  Alkyl,  $-COR_7$ ,  $-SO_2 NR_8 R_9$ ,

$R_6$  Wasserstoff, Fluor, Methyl, Methoxy,

$R_7$  Wasserstoff,  $C_1-C_5$  Alkyl,  $C_1-C_5$  Halogenalkyl,  $C_1-C_5$  Alkoxy,  $C_1-C_5$  Halogenalkoxy,  $C_2-C_{10}$  Alkoxyalkoxy,  $C_3-C_5$  Alkenyloxy,  $C_3-C_5$  Alkinyloxy, Phenoxy, Benzyloxy,  $C_1-C_5$  Alkylthio oder  $-NR_8 R_9$ ,

$R_8$  Wasserstoff,  $C_1-C_5$  Alkyl, Cyanoalkyl mit höchstens 5 Kohlenstoffatomen, Methoxy, Aethoxy oder  $C_3-C_5$  Alkenyl,

$R_9$  Wasserstoff,  $C_1-C_5$  Alkyl oder  $C_3-C_5$  Alkenyl, oder

$R_8$  und  $R_9$  zusammen mit dem sie bindenden Stickstoffatom einen 5- bis 6-gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglied enthaltenden Heterocyclus,

$R_{10}$   $C_1-C_5$  Halogenalkoxy oder  $-NR_8R_9$ .

$R_{11}$   $C_1-C_5$  Alkyl, welches substituiert ist durch Halogen,  $C_1-C_5$  Alkoxy,  $-S(O)_m C_1-C_5$  Alkyl,  $-S(O)_m C_1-C_5$  Halogenalkyl oder  $C_2-C_5$  Alkenyl welches gegebenenfalls durch einen der obigen Reste substituiert ist,

X Sauerstoff oder  $-S(O)_m-$ ,

m eine Zahl Null, Eins oder Zwei,

E die Methingruppe oder Stickstoff,

$R_a$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1-C_5$  Alkyl,  $C_1-C_5$  Halogenalkyl,  $C_1-C_4$  Alkoxy,  $C_1-C_5$  Halogenalkoxy,  $C_1-C_5$  Alkylthio,  $C_2-C_{10}$  Alkoxyalkyl oder  $C_2-C_{10}$  Alkoxyalkoxy,

$R_b$  dasselbe wie  $R_a$  oder eine Aminogruppe  $-N \begin{smallmatrix} R_c \\ R_d \end{smallmatrix}$ , worin

$R_c$  Wasserstoff, Methyl oder Aethyl und

$R_d$  Wasserstoff, Methyl, Aethyl oder Methoxy,

bedeutet, sowie die Salze dieser Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Sulfonylchlorid der Formel II



worin A die oben gegebene Bedeutung hat, in einem inerten Phasensystem oder organischen Lösungsmittel, in Gegenwart der mindestens äquimolaren Menge einer Base als säurebindendes Mittel, bei einer Temperatur von  $0^\circ$  bis  $100^\circ C$ , mit einem Imidokohlensäureester der Formel III



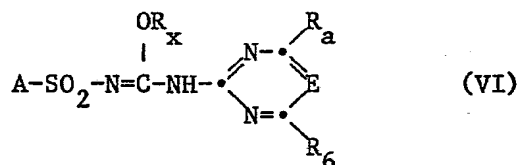
worin  $R_x$   $C_1-C_5$  Alkyl bedeutet, kondensiert, den entstandenen Sulfonyl-imidokohlensäurediester der Formel IV isoliert



und ihn dann in einem inerten Lösungsmittel, in Gegenwart einer starken Base, bei einer Temperatur zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ C$  mit einem 2-Aminopyridin oder 2-Aminotriazin der Formel V



zu einem Sulfonylisoharnstoff der Formel VI



umsetzt und diesen anschliessend in Gegenwart eines Halogenwasserstoffes in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur von 0 - 100°C in einen Sulfonylharnstoff der Formel I überführt und diesen als solchen oder als Salz isoliert, wobei in den Formeln II-VI A, E, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> und R<sub>x</sub> die oben gegebene Bedeutung haben.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Sulfonylchlorid der Formel II



worin A die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, in einem inerten Phasensystem oder organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines tertiären Amins mit Imidokohlensäure-diäthylester reagieren lässt, den erhaltenen Sulfonylimido-Kohlensäure der Formel IV

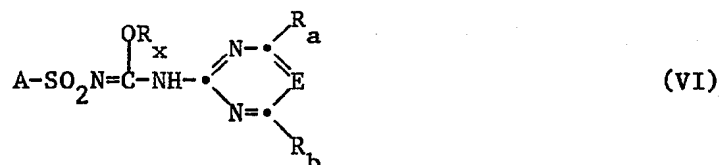


worin A und R<sub>x</sub> die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, in einem wasserfreien Lösungsmittel mit Natriumhydrid oder Kalium-tert.-Butylat und einem 2-Aminopyrimidin oder 2-Aminotriazin der Formel V reagieren lässt





worin E, R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, den erhaltenen Sulfonylisoharnstoff der Formel VI



worin A, E, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> und R<sub>x</sub> die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, in einem organischen Lösungsmittel mit Salzsäure bei 50°C zum Sulfonylharnstoff der Formel I, Anspruch 1 umgesetzt und diesen als solchen oder als Salz isoliert.

3. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzungen der Verbindungen II und III einem inerten Phasengemisch oder organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Triäthylamin vorgenommen wird.

4. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Verbindungen IV und V in einem wasserfreien Lösungsmittel in Gegenwart von Kalium-tert. Butylat oder Natriumhydrid vorgenommen wird.

5. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Sulfonylisoharnstoffes der Formel VI mit 10%iger Salzsäure in Dioxan-Lösung bei 50°C vorgenommen wird.

6. Als Zwischenprodukte im Verfahren des Anspruches 1 die neuen Sulfonylimido-Kohlensäure-diester der Formel IV



worin A die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat aber R<sub>1</sub> nicht Wasserstoff sein darf und R<sub>x</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkyl bedeutet.

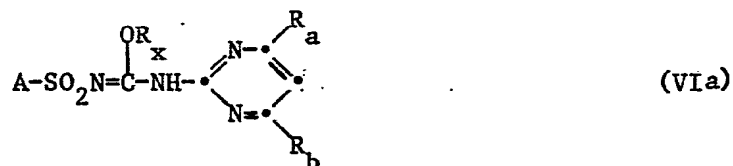
7. N-(2-Difluormethoxybenzolsulfonyl)-imidokohlensäurediäthylester  
gemäss Anspruch 6.

8. N-(2-Chlorbenzolsulfonyl)-imidokohlensäurediäthylester gemäss  
Anspruch 6.

9. N-(2-Methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-imidokohlensäurediäthylester  
gemäss Anspruch 6.

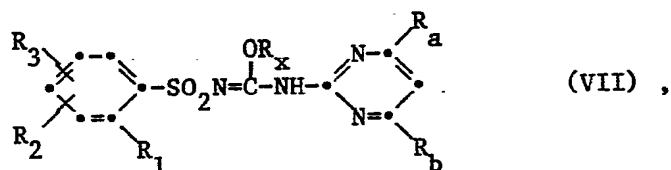
10. N-(Difluormethylthio-benzolsulfonyl)-imidokohlensäurediäthylester  
gemäss Anspruch 6.

11. Als Zwischenprodukt im Verfahren des Anspruches 1 die neuen  
Sulfonylisoharnstoffe der Formel VIa



worin  $R_a$  den Difluormethoxyrest und A,  $R_b$  und  $R_x$  die im Anspruch 1  
gegebene Bedeutung haben.

12. Als Zwischenprodukte im Verfahren des Anspruches 1 die neuen  
Isulfonylisoharnstoffe der Formel VII



worin  $R_1$  einen Rest  $XR_{11}$  bedeutet während  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_a$ ,  $R_b$  und  
 $R_x$  die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

0107624



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 83810482.6
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
A, D	EP - A1 - 0 024 215 (DU PONT) * Seite 7, Zeilen 19-32 * --	1, 11, 12	C 07 D 239/42 C 07 D 239/47 C 07 D 251/46
A, D	US - A - 4 302 241 (LEVITT) * Ansprüche *	1	C 07 C 143/78 C 07 C 149/443 //
A, D	EP - A(2+3) - 0 044 808 (CIBA-GEIGY) * Zusammenfassung *	1	A 01 N 47/36
A, D	EP - A(2+3) - 0 044 807 (CIBA-GEIGY) * Zusammenfassung *	1	
A, D	EP - A2 - 0 023 422 (DU PONT) * Ansprüche *	1	
A	DE - B - 1 215 143 (BAYER) * Spalte 1 * -----	1, 6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 27-01-1984	Prüfer LUX
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			